Module C111/2
Série 3

1- Déterminer l'oxydant et le réducteur dans les oxydoréductions suivantes :

a- $2Na + Cl_2 \Leftrightarrow 2NaCl$

b- $SO_2 + 2H_2S \Leftrightarrow 3S + 2H_2O$

2- Ecrire les demi-équations des couples **oxydant/réducteur** suivants en **milieu acide** :

$NO_3^-{}_{(aq)} / HNO_{2\,(aq)}$

$MnO_{2(aq)} / Mn^{2+}{}_{(aq)}$

$S_{(s)} / H_2S_{(aq)}$

$Fe_3O_{4\,(s)} / Fe^{2+}{}_{(aq)}$

3- Ecrire les demi-équations des couples **oxydant/réducteur** suivants en **milieu basique** :

$AsO_2^-{}_{(aq)} / As_{(s)}$

$AgO_{(s)} / Ag_2O_{(s)}$

$O_{2(g)} / HO^-{}_{(aq)}$

$FeO_4^{2-}{}_{(aq)} / FeO(OH)_{(s)}$

4- Une solution **acidifiée** de permanganate de potassium (K^+, MnO_4^-) réagit avec une solution contenant des ions chlorure Cl^-. Il se forme du dichlore Cl_2 gazeux.

a- D'après les couples oxydant/réducteur donnés ci-dessous, écrire les demi-équations correspondant à ces couples : $MnO^-_{4\,(aq)} / Mn^{2+}{}_{(aq)}$; $Cl_{2(g)} / Cl^-{}_{(aq)}$.

b- En déduire l'équation bilan de la transformation chimique qui se produit dans cette expérience.

c- Quelle est la valeur du volume de dichlore que l'on peut préparer à partir de 10 g de permanganate de potassium solide. L'acide sera mis en excès.

Données : Volume molaire dans les conditions de l'expérience $V_m = 25\ L.mol^{-1}$.

Masse molaire (en $g.mol^{-1}$) : K = 39,1 Mn = 54,9 O=16,0.

5- Une réaction de ***dismutation*** est une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle une même espèce chimique réagit en tant qu'oxydant d'un couple et en tant que de réducteur d'un

ETUDIANT.com

autre couple.

L'eau de javel est une solution équimolaire d'hypochlorite de sodium, $Na^+ + ClO^-$, et de chlorure de sodium. Le chauffage prolongé d'une solution d'eau de javel conduit à la transformation d'ions chlorate ClO_3^- et chlorure Cl^-.

a-Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples ClO_3^- / ClO^- et ClO^- / Cl^-.

b- En déduire l'équation de la réaction de dismutation des ions hypochlorite ClO^-.

6- Soit la pile : **$Fe/Fe^{2+}//Sn^{2+}/Sn$**

a- Quels sont les pôles positif et négatif de cette pile ?

b- Ecrivez les demi-réactions aux électrodes et l'équation bilan ?

c- Quelles sont les concentrations finales en ion Fe^{2+} et Sn^{2+} si chaque demi-pile contient au départ 50 mL de solution 0,1 M et si la lame de fer a diminué de 28 mg ?

Données : $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44$ V ; $E^\circ(Sn^{2+}/Sn) = -0,136$ V.

7- Une pile **bouton** contient 1,85 g d'oxyde d'argent.

a- Ecrivez les réactions d'oxydation et de réduction entre les couples Ag_2O / Ag (E° = 0,34 V) et $Zn(OH)_4^{2-}$ / Zn (E° = –1,20 V).

b- Quelle est la tension à vide fournie par la pile ?

c- Quelle est la masse de Zn qui disparaît pendant le fonctionnement de la pile ?

8- On considère la pile suivante : Cu/Cu^{2+} (0,1M) // Fe^{3+} (0,4M), Fe^{2+} (0,4M)/Pt

a- Déterminer le potentiel de chacune des électrodes et en déduire leurs polarités. Calculer la f.e.m initiale de la pile.

b- Donner le schéma de cette pile en précisant le sens du courant électrique et celui de migration des ions dans le pont salin qui est une solution de KCl. Donner les demi-réactions redox qui ont lieu au niveau de chaque électrode.

c- Ecrire la réaction bilan. Calculer la constante d'équilibre.

d- Après une durée de fonctionnement, le potentiel de l'électrode Cu(s) devient égal à 0,32V. Calculer dans ces conditions la concentration des ions Cu^{2+}.

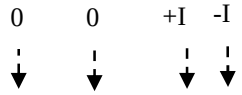
Données : $E^\circ(Cu^{2+}/Cu(s)) = 0,34$ V ; $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V.

ETUSUP.com

Corrigé de la série 3

1- On attribue les nombres d'oxydations pour chaque élément à gauche et à droite de l'équation :

a-

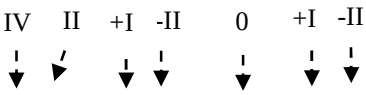


$$2Na + Cl_2 \Leftrightarrow 2NaCl$$

Na passe de 0 à +1, donc donne 1 électron : Na est le réducteur.

Cl passe de 0 à – 1, donc accepte 1 électron : Cl est l'oxydant.

b-



$$SO_2 + 2H_2S \Leftrightarrow 3S + 2H_2O$$

S dans le SO_2 passe de +IV à 0, donc accepte 4 électrons : SO_2 est l'oxydant.

S dans H_2S passe de –II à 0, donc donne 2 électrons : H_2S est le réducteur.

2- Milieu acide :

$$NO^-_{3\,(aq)} + 2e^- + 3H^+_{(aq)} \Leftrightarrow HNO_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$MnO_{2(aq)} + 2e^- + 4H^+_{(aq)} \Leftrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$S_{(s)} + 2e^- + 2H^+_{(aq)} \Leftrightarrow H_2S_{(aq)}$$

$$Fe_3O_{4(s)} + 2e^- + 8H^+_{(aq)} \Leftrightarrow 3Fe^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

3- Milieu basique :

$$AsO^-_{2\,(aq)} + 3e^- + 2H_2O \Leftrightarrow As_{(s)} + 4OH^-$$

$$2AgO + 2e^- + H_2O \Leftrightarrow Ag_2O + 2OH^-$$

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \Leftrightarrow 4HO^-$$

$$FeO_4^{2-} + 3e^- + 3H_2O \Leftrightarrow FeO(OH) + 5OH^-$$

4-a- Les demi-équations des couples MnO_4^-/Mn^{2+} et Cl_2/Cl^- sont :

$$[\,MnO^-_{4\,(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \Leftrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}\,]\times 2 \qquad (1)$$

ETUDIUP.com

$$[\,2Cl^-_{(aq)} \Leftrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-\,]\times 5 \qquad (2)$$

b- Equation bilan de la transformation

Pour avoir le même nombre d'électrons échangés il faut multiplier les coefficients stœchiométriques de l'équation (1) par 2 et de l'équation (2) par 5.

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- \Leftrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$10Cl^- \Leftrightarrow 5Cl_2 + 10e^-$$

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \Leftrightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

c- Volume de dichlore Cl_2

Mise en solution :

$$KMnO_4 \xrightarrow{eau} K^+ + MnO_4^-$$

$$n(KMnO_4) = n(MnO_4^-)$$

Soit n_0 le nombre de mole de MnO_4^-. On a $n_0 = \dfrac{m}{M_{KMNO_4}} = \dfrac{10}{158} = 6{,}3.10^{-2}\,mol$

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \Leftrightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

Etat final	n_0-2x	n_1-10x	excès	2x	5x

Si tout MnO_4^- est consommé pour produire un maximum de dichlore, on aura n_0-2x=0

$$\Rightarrow \quad x = \frac{n_0}{2} = \frac{6{,}3.10^{-2}}{2} = 3{,}15.10^{-2}\,mol.$$

Il se formera $n_{Cl_2} = 5x = 5\times 3{,}15.10^{-2} = 1{,}575.10^{-1}\,mol.$

Le volume de dichlore est $V_m = \dfrac{V_{Cl_2}}{n_{Cl_2}} \Rightarrow V_{Cl_2} = V_m \times n_{Cl_2} = 25\times 1{,}575.10^{-1} = 3{,}94L.$

5-a-Demi-équations d'oxydoréduction :

$$[ClO^- + 2e^- + 2H^+ \Leftrightarrow Cl^- + H_2O]\times 2$$

↑

oxydant

$$ClO_3^- + 4e^- + 4H^+ \Leftrightarrow ClO^- + 2H_2O$$

↑

réducteur

b- Réaction de dismutation :

$$2ClO^- + 4e^- + 4H^+ \Leftrightarrow 2Cl^- + 2H_2O$$

$$ClO^- + 2H_2O \Leftrightarrow ClO_3^- + 4e^- + 4H^+$$

$$3ClO^- \Leftrightarrow 2Cl^- + ClO_3^-$$

6-a- On a $E^\circ(Sn^{2+}/Sn) > E^\circ(Fe^{2+}/Fe) \Rightarrow$ le couple Sn^{2+}/Sn donne lieu à la réaction de réduction (cathode ou pôle positif), tandis que le couple Fe^{2+}/Fe donne lieu à la réaction d'oxydation (anode ou pôle négatif).

b- Les demi-réactions :

Réduction : $Sn^{2+} + 2^{e-} \Leftrightarrow Sn$ **cathode ou pôle positif**

Oxydation : $Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2^{e-}$ **anode pôle négatif**

$$Sn^{2+} + Fe \Leftrightarrow Sn + Fe^{2+}$$

c- D'après la réaction bilan, une mole de Fe réagit avec une mole de Sn^{2+}.

La masse du fer a diminué de 28mg ; nous allons calculer le nombre de mole de Fe correspondant à cette masse :

On a $n_{Fe} = \dfrac{m}{M_{Fe}} = \dfrac{0,028}{55,845} = 5,014.10^{-4} mol.$

Calculons le nombre de mole ***initial*** de Fe^{2+} : $n_{Fe^{2+}_{init}} = 0,05 \times 0,1 = 0,005\, mol.$

Le nombre de mole de Fe^{2+} à l'équilibre est : $n_{Fe^{2+}_{final}} = 0,005 + 5,014.10^{-4} = 0,0055\, mol.$

La concentration finale de Fe^{2+} est : $[Fe^{2+}] = \dfrac{0,0055}{0,05} = 0,11\, mol.L^{-1}.$

La concentration finale de Sn^{2+} est : $[Sn^{2+}] = \dfrac{0,005 - 5,014.10^{-4}}{0,05} = 0,08997\, mol.L^{-1}.$

7-a- Les réactions correspondantes aux deux couples Ag_2O/Ag et $Zn(OH)_4^{2-}/Zn$ sont :

***Réduction* :** $Ag_2O + 2e^- + H_2O \Leftrightarrow 2Ag + 2OH^-$

***Oxydation* :** $Zn + 4OH^- \Leftrightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$

} $E^\circ(Ag_2O/Ag) > E^\circ(Zn(OH)_4^{2-}/Zn)$

b- La tension à vide correspond à :

$\Delta E^\circ = E^\circ(Ag_2O/Ag) - E^\circ(Zn(OH)_4^{2-}/Zn) = 0,34-(-1,20) = 1,54$ V

c- Pour calculer la masse du zinc, il faudrait calculer le nombre de mole d'oxyde d'argent à disposition : $n_{Ag_2O} = \frac{1,85}{231,74} = 0,00798\ mol.$

D'après l'équation bilan, on a 1 mole de Ag_2O réagit avec une mole de Zn :

$$Ag_2O + Zn + 2OH^- + H_2O \Leftrightarrow 2Ag + Zn(OH)_4^{2-}$$

$n_{Zn} = n_{Ag_2O} = 0,00798\ mol.$

La masse de Zn consommée est : $m_{Zn} = 0,00798 \times 65,409 = 0,522 g.$

8-a- On a $E = E^\circ + \frac{0,06}{n}\log\frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$ pour une réaction aOx + ne^- ⇔ bRed

$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) > E(Cu^{2+}/Cu) \Rightarrow$ l'électrode $Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$ est la cathode (pôle positif) ; l'électrode Cu/Cu^{2+} joue le rôle de l'anode (pôle négatif).

$E_c = E(Fe^{3+}/Fe^{2+})$; $E_a = E(Cu^{2+}/Cu)$; E_c et E_a sont les potentiels normaux de la cathode et de l'anode.

Réduction : $Fe^{3+} + 1e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}$ (α)

$$E_c = E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + \frac{0.06}{1}\log\frac{0,4}{0,4} = 0,77\ V$$

Oxydation : $Cu \Leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (β)

$$E_a = E(Cu^{2+}/Cu) = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06}{2}\log[Cu^{2+}].$$

$$E_a = E(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 + 0,03\log[0,1] = 0,31\ V.$$

b- Le schéma est le même que celui du cours.

Calcul de la force électromotrice f.e.m :

f.e.m = $E_c - E_a$ = 0,77 – 0,31 = 0,46 V.

c- A la cathode, on a la réaction de réduction : voir (α).

A l'anode, on a la réaction d'oxydation : voir (β).

La réaction bilan est : $Cu + 2\ Fe^{3+} \Leftrightarrow Cu^{2+} + 2\ Fe^{2+}$

$$\text{f.e.m.} = E_c - E_a = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06}{2}\log\frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2[Cu^{2+}]}$$

A l'équilibre, $\Delta G = 0 \Rightarrow$ f.e.m $= 0 \Rightarrow K_{eq} = 10^{\frac{2\Delta E^\circ}{0,06}} = 10^{14,33} = 2,15.10^{14}$.

d- On a :

$$E_a = 0,32 = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06}{2}\log[Cu^{2+}] = 0,34 + 0,03 \log[Cu^{2+}]$$

$$\Rightarrow -0,02 = 0,03 \log[Cu^{2+}] \Rightarrow [Cu^{2+}] = 0,215M.$$

et encore plus..